

Avant-propos

L'intelligence de l'homme est à relier au bon fonctionnement de son cerveau, à la richesse des interconnexions entre ses neurones permettant le traitement des informations. Ce système lui permet de se faire un jugement puis ensuite de prendre des décisions. Il en découle que l'intelligence est grandement dépendante de la richesse des informations reçues et que l'on peut difficilement concevoir une intelligence sans acquisition d'informations. Or celles-ci sont acquises et transmises par les sens dont l'homme dispose. A quoi servirait donc un cerveau ultra perfectionné, mais qui serait enfermé dans une coquille totalement imperméable ?

Les capteurs sont aux systèmes d'automatisme et de surveillance ce que les sens sont à l'homme, ou à toute autre espèce vivante dite *intelligente*. La gestion d'un système sera alors d'autant plus performante que le système sera pourvu d'une panoplie de capteurs perfectionnés et variés. Plus le système disposera d'informations fiables, et plus il sera performant. Ce petit avant-propos montre combien le développement des capteurs est devenu important, à l'heure où la machine se substitue de plus en plus aux tâches jusqu'alors réalisées par l'homme. Prenons ici un seul exemple : on ne peut pas nier que les véhicules automobiles aient gagné en performances, que ce soit au niveau du bilan énergétique ou de la sécurité, grâce à la centaine de capteurs installés. Or les recherches dans ce domaine sont loin d'être terminées, il reste encore beaucoup de capteurs à concevoir, ne serait-ce par exemple que pour contrôler les émanations toxiques issues des pots d'échappement. D'autres exemples pourraient être cités. Le besoin en capteurs de plus en plus perfectionnés est donc appelé à croître dans un futur proche.

Les technologies de microélectronique autorisent aujourd'hui des réalisations qui semblaient appartenir à la science-fiction, voire à l'utopie, il y a seulement quelques dizaines d'années. Néanmoins, en amont des réalisations, il est important de bien maîtriser les concepts de base du fonctionnement des systèmes, pour éviter de grands gaspillages économiques et des espoirs déçus.

Ce livre a été conçu dans cet esprit : rendre accessibles les connaissances élémentaires pour les futurs *capteuristes*, c'est-à-dire les concepteurs de capteurs, que ce soit pour proposer de nouveaux dispositifs ou plus simplement pour modifier des capteurs existants, afin de les adapter à une application spécifique. Il a également pour but de donner les informations qui guideront les utilisateurs de ces dispositifs, afin qu'ils n'en attendent pas des miracles et maîtrisent bien leurs performances ainsi que les précautions élémentaires à prendre, car ce sont des dispositifs parfois bien délicats.

Le contenu de ce livre s'appuie très fortement sur des enseignements dispensés auprès d'étudiants de différentes disciplines scientifiques (universitaires, ingénieurs, formation continue). Le public auquel il s'adresse est par essence pluridisciplinaire et, afin de ne pas trop alourdir le corps de l'ouvrage, certaines notions sont développées en annexe, pour que chacun puisse approfondir les concepts qui lui manqueront selon sa

formation initiale. La bibliographie de base citée permettra par ailleurs d'approfondir certains points, en fonction des besoins spécifiques.

L'ouvrage se découpe en plusieurs parties. On y aborde tout d'abord quelques concepts de culture générale dans le domaine, tout en mettant en avant les notions de base qui serviront de prérequis, par exemple dans le domaine de l'électrochimie, sans s'étendre trop au-delà du nécessaire.

La présentation des capteurs est faite essentiellement selon leur mode de transduction du signal, car, à ce niveau, les concepts fondamentaux sont communs, quelle que soit l'espèce chimique analysée (ion, molécule dissoute ou gaz). Il faut préciser que l'objectif n'est pas de dresser un inventaire exhaustif, il existe une littérature assez riche en ce domaine (cf. ouvrages et journaux cités) et qui doit sans cesse être rafraîchie. Seulement quelques exemples de réalisations sont donnés dans les différents chapitres, afin de mettre l'accent sur des points particuliers de compréhension. Des modèles sont développés pour permettre de prévoir le comportement de ces capteurs, notamment leurs limites d'utilisation prévisibles. Ils sont relativement simplifiés afin de pouvoir être traités par des outils de mathématiques élémentaires. Des exercices corrigés sont proposés en fin de chaque chapitre, pour que le lecteur puisse vérifier l'assimilation de ses connaissances.

Les auteurs sont bien conscients que ce livre deviendra assez rapidement sujet à caution, car la science et les techniques évoluent très vite. L'objectif pédagogique essentiel est surtout de développer l'esprit critique du lecteur, ne serait-ce que pour lui apprendre à se méfier de la littérature spécialisée très riche de propositions et dans laquelle il est parfois bien difficile d'effectuer un tri de qualité. Le public d'étudiants visé est essentiellement celui de la formation initiale, cependant il peut également servir de document pour la formation continue, qu'elle soit dirigée ou individuelle, s'adressant à des chimistes, physiciens ou biologistes étant confrontés à l'utilisation ou la conception de nouveaux capteurs.

Remerciements

Ce livre n'aurait pas pu exister sans les échanges fructueux que nous avons pu avoir au contact de nos maîtres, collègues et disciples, avec lesquels nous avons travaillé sur ce thème dans nos laboratoires d'accueil : M. Attari, S. Baliteau, M. Baret, A. Barroil, R. Bouchet, A. Caneiro, G. Caravel, S. Cosnier, M. Cretin, O. Damasceno, C. Déportes, L. Dessemond, S. Dorneanu, M.P. Dubois, E. Fernandez, J. Fouletier, H.H. Girault, K. Gorgy, J.P. Gros, N. Haddour, A. Hammou, M. Holzinger, Y.L. Huang, R.E. Ionescu, H. Khireddine, M. Kleitz, A. Le Pellec, C. Lopez, F. Mauvy, J.F. Million-Brodaz, C. Montero-Ocampo, C. Mousty, H. N'Guyen Ngoc, M. Orio, A. Pelloux, V. Peres, F. Petitbon, N. Poignet, I.C. Popescu, J. Ramirez-Salgado, S. Rosini, E. Siebert, J.L. Souquet, S. Vo Thanh, J.C. Watelet, R. Wessel, F. Yvonnou. Nous n'oublierons pas dans notre gratitude de mentionner tous les membres du club MC2 (Micro Capteurs Chimiques) et du GFB (Groupe Français de Bioélectrochimie).

Pierre Fabry (Laboratoire d'Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et Interfaces, UMR CNRS, INP-Grenoble, UJF)

Chantal Gondran (Département de Chimie Moléculaire, UMR CNRS, UJF)

CHAPITRE I

ASPECTS GENERAUX

1. DISCUSSION SUR LA TERMINOLOGIE

Il existe un certain flou au niveau des termes utilisés selon les domaines scientifiques ou techniques où se positionne la thématique des capteurs. L'exemple le plus parlant dans le domaine des capteurs chimiques est peut-être celui du mot *substrat*. Pour des concepteurs de capteurs (physiciens, physico-chimistes, technologues), le substrat est un support matériel sur lequel on dépose une couche, par exemple la couche sensible d'un capteur. Pour des biologistes, un substrat est une espèce chimique convertie en un produit par une réaction enzymatique. Pour un chimiste, le substrat est l'espèce chimique dont on examine le changement d'édifice moléculaire lors d'une réaction. Par cette magie des mots, dans un biocapteur, l'enzyme sensible à un substrat est déposée sur un support appelé aussi le *substrat*. La rencontre entre spécialistes peut ainsi devenir une source de quiproquos cocasses avant la prise de conscience du malentendu. Notons que l'utilisation du terme *analyte* ou *espèce cible* permet de lever ce type d'ambiguïté.

Il est donc important dans le cadre de cet ouvrage de bien définir le vocabulaire, et plus spécialement tout ce qui concerne le *capteur*, objet central de cet ouvrage, tout en restant conscient que le langage évolue, en grande partie par les échanges culturels entre les disciplines.

1.1. Définition d'un capteur

Dans le domaine énergétique, plus spécialement celui qui concerne le solaire, un capteur est un dispositif qui capte l'énergie solaire pour la transformer en chaleur (capteurs noirs, paraboles) ou en électricité (photopiles). Effectivement, selon la souche latine *captor*, un capteur est celui qui prend, qui capture. Dans le cas que l'on vient de citer, le capteur prend effectivement l'énergie, mais surtout il la transforme en une autre forme d'énergie. Cette fonction de transformation est essentielle pour l'utilisation.

Dans le domaine de la mesure (métrologie) ou de l'asservissement, dans lesquels se positionne cet ouvrage, la définition est plus restrictive. Un capteur est un dispositif qui se contente de prendre un message, une grandeur caractéristique (le mesurande) et de le transformer en signal récupérable pour une utilisation, très généralement sous forme de signal électrique. Dans ce cadre, le capteur ne prend pas l'objet mesuré, il doit se contenter de l'examiner en le perturbant le moins possible.

On désigne cette transformation par le terme transduction. Il existe d'autres types de transduction, par exemple optique ou acoustique, mais, en bout de chaîne, le signal est finalement transformé en signal électrique, car celui-ci s'adapte très bien à un couplage avec un instrument ou un système informatique.

Un capteur peut alors être défini comme un dispositif élémentaire qui acquiert une information physique (ou chimique) quantitative et la transforme en signal utile à des fins de mesure ou d'asservissement. On peut aussi dire qu'un capteur transforme une variable, le mesurande, en un signal mesurable. Le conditionnement du signal peut s'avérer nécessaire, par exemple avec une adaptation (impédance, fréquence, amplitude...). Un schéma général est donné sur la figure 1.1.

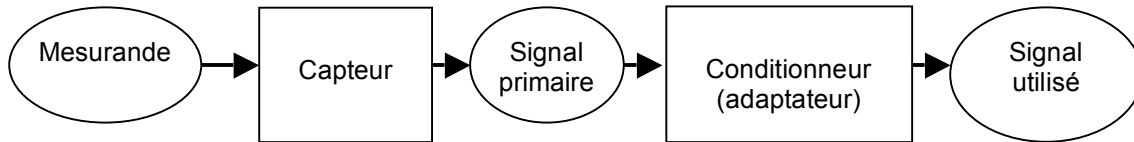


Figure 1.1 : Représentation schématique d'une chaîne de transduction.

La définition implique que la mesure doit pouvoir être effectuée *a priori* en continu et de façon dite *renversible*. C'est-à-dire que tout changement de grandeur, dans un sens ou dans l'autre, peut se faire à tout moment, voire en temps réel (au temps de réponse près).

• **EXEMPLES :**

• **Le papier pH est-il un capteur ?**

On pourrait répondre a priori oui, car il acquiert une variable quantifiable (le pH) sous forme de grandeur physique mesurable (longueur d'onde de la couleur prise). On pourrait concevoir une chaîne de mesure sur cette base, avec une transduction optique/électrique, c'est le cas des optodes où un indicateur coloré est immobilisé en bout de fibre optique. Néanmoins le papier pH n'est utilisable qu'une seule fois et de façon non-renversible. En effet il ne peut pratiquement pas être restauré, car même s'il n'y a pas d'obstacle théorique sur la renversabilité de couleur (cas des optodes), la qualité d'immobilisation du colorant dans la fibre du papier ne le permet pas (l'expérience est facile à réaliser). On ne considère donc pas le papier pH comme un capteur et l'on utilise le terme d'indicateur.

• **Les capteurs à mono usage, par exemple sensibles au pH et utilisés dans le domaine biomédical (surveillance au cours d'une anesthésie), sont-ils des capteurs ?**

La réponse est oui, car même si ils sont jetés après leur utilisation pour une seule expérience, ils permettent a priori un suivi en temps réel sur un certain laps de temps qui est fixé par l'utilisation. En occultant les raisons d'hygiène, ils pourraient être réutilisés.

Un capteur, comme cela a été précisé, est un élément, un composant de petite taille, introduit dans une chaîne de mesure. Il ne doit donc pas être confondu avec le dispositif de mesure qui englobe l'instrumentation, celle-ci pouvant être très conséquente. Ce en quoi un capteur est un élément *a priori* peu onéreux et peu encombrant. On l'appelle aussi parfois *sonde*, voire *jauge* dans le cas des capteurs à gaz.

1.2. Définition d'un détecteur

Dans les dictionnaires usuels, et même dans le langage courant, y compris celui des scientifiques ou technologues, ce mot est souvent cité comme synonyme de capteur. En réalité un détecteur n'est sensible qu'à une présence. Il doit être considéré comme un capteur qualitatif, et non quantitatif. Il délivre un signal logique, de type vrai/faux, le

traitement de l'information est alors booléen. Un détecteur peut indiquer si une porte est fermée ou ouverte, mais sans donner l'amplitude de l'ouverture le cas échéant. Il n'est sensible que par rapport à un seuil. Il est mieux adapté à des dispositifs de surveillance ou d'alarme. Il peut néanmoins être intégré dans un système de régulation par des gestions de type tout ou rien, régulation qui peut être relativement fine si on dispose de deux capteurs à seuils relativement voisins, avec maintien entre le seuil haut et le seuil bas.

La terminologie de capteur pour ce type de dispositif pourrait cependant s'accepter, à condition de bien spécifier *capteur de seuil* pour lever toute ambiguïté.

On peut remarquer sur ce point qu'il est relativement facile de concevoir un détecteur à partir d'un capteur délivrant un signal analogique, en utilisant un montage électronique comparateur vis-à-vis d'un seuil fixé. En revanche, la réciproque n'est pas envisageable, sauf si l'on dispose d'une multitude de détecteurs à seuils de déclenchement successifs et rapprochés, ce qui conduirait à réaliser un capteur de type numérique.

On rencontre également le mot capteur pour des dispositifs qui capturent (piègent) physicochimiquement une entité chimique (ou biologique). Par des modifications de propriétés du dispositif, on peut avoir accès à une mesure, donc avec éventuellement un caractère quantitatif, mais le plus souvent l'utilisateur se contente d'une identification. C'est le cas des puces ADN. Les mots *indicateur* et *détecteur* seraient alors mieux adaptés si l'on veut respecter la terminologie du monde de la mesure. Notons cependant que ces dispositifs permettent souvent de relarguer les entités piégées par une opération de nettoyage chimique ou thermique, ce qui leur confère un caractère de renversabilité, mais qui n'est pas spontanée.

1.3. Capteur ou senseur

Certains pays francophones utilisent le terme *senseur* qui est une traduction française de *sensor*. Cette expression a l'avantage de ne pas être ambiguë au niveau du langage, par comparaison avec le mot capteur, car elle fait référence aux organes sensoriels, dont la fonction est équivalente à celle des capteurs dont les espèces vivantes sont pourvues (cf. l'Avant propos de cet ouvrage). Si le mot *senseur* était adopté par les instances d'autorité (IUPAC, Académie Française), le terme capteur pourrait alors être réservé aux dispositifs qui piègent réellement les entités pour permettre ultérieurement une mesure quantitative ou qualitative. Comme la littérature spécialisée foisonne de tels dispositifs, il faudra bien un jour fixer un vocabulaire spécifique pour identifier clairement la nature des objets concernés.

1.4. Dispositifs actifs et passifs

D'un point de vue électrique, on distingue souvent les dispositifs actifs des passifs. Les capteurs étant considérés comme des composants, on peut leur étendre cette distinction.

Quand un capteur nécessite une source d'énergie extérieure pour délivrer un signal, il fonctionne comme un récepteur électrique, et il est dit **passif**. En revanche, lorsqu'il délivre lui-même le signal, il fonctionne comme un générateur électrique, on le dit **actif**.

Cette terminologie est sans rapport avec la fonction demandée. Ainsi une thermistance est un capteur passif, alors qu'un thermocouple est actif, bien qu'ils permettent tous deux de mesurer la température, mais par des transductions différentes.

2. DIFFERENTS TYPES DE CAPTEURS

Il existe plusieurs classifications des capteurs. La plus répandue se réfère à la nature des mesurandes ou à la transduction, de façon indépendante de l'utilisation.

2.1. Capteurs physiques

Ce sont des dispositifs sensibles à des phénomènes physiques, les mesurandes étant notamment la température, la pression (totale), la masse, la vitesse, le déplacement, la position (niveau), le débit, la force (accélération), le rayonnement (visible, UV, RX, gamma, IR, micro-ondes).

La sensibilité est assurée par divers phénomènes physiques, comme la piézoélectricité, l'effet hall, des variations d'impédance (résistance, capacité ou self), la photosensibilité, l'effet thermocouple etc.

Cette dénomination n'a donc rien à voir avec l'utilisation, tous ces capteurs pouvant trouver des applications par exemple dans des systèmes chimiques (régulations).

2.2. Capteurs chimiques

On désigne ainsi les capteurs permettant de déterminer des mesurandes chimiques, c'est-à-dire des pressions partielles (ou fugacité) pour les espèces en phase gazeuse, les concentrations (ou activités) pour les espèces en solution (ions ou molécules dissoutes). Ils ont généralement une double fonction : identification et quantification.

Comparée à la panoplie des capteurs physiques, celle des capteurs chimiques peut paraître ainsi relativement pauvre. Néanmoins, comme il existe une variété d'espèces chimiques extrêmement vaste, c'est une quasi-infinité de capteurs chimiques qu'il faut envisager, car en première estimation chaque espèce doit disposer d'au moins un capteur plus ou moins spécifique.

Dans cette famille, on distingue par ailleurs plusieurs types de capteurs selon leur mode de transduction. Certains mettent à profit des propriétés optiques d'éléments sensibles (comme les optodes) ou d'espèces sensibilisées préalablement (par exemple par greffage de groupements), d'autres des modifications de propriétés de propagation d'onde, ou encore des variations de masse par transduction piézoélectrique, certains utilisent des changements de propriétés électriques, capacitatives (pour l'humidité) ou résistives par interaction catalytique de matériaux avec leur environnement (type Figaro pour gaz réducteurs ou oxydants).

Les capteurs étudiés dans cet ouvrage font appel à des phénomènes électrochimiques proprement dits. Par définition, l'électrochimie est la science qui décrit les propriétés de couplages réciproques de la matière avec l'électricité, qu'il y ait transformation (définition restrictive) et/ou déplacement (transport) des espèces chimiques. Dans ce cadre, la transduction peut être de type :

- **faradique**, lorsqu'il y a une consommation locale de matière par une réaction d'électrode (l'espèce est dite *électroactive*). Les capteurs ampérométriques et coulométriques entrent dans cette catégorie, de même que ceux qui fonctionnent sur un mode de type pile à combustible ;

- **non-faradique**, dans ce cas, il n'y a *a priori* pas de consommation de matière, donc pas de perturbation notable du milieu analysé. Les capteurs impédancemétriques et potentiométriques (ou galvaniques) sont de ce type.

2.3. Biocapteurs

Dans la définition aujourd'hui adoptée, un biocapteur est un dispositif comportant une entité biologique (enzyme, anticorps, antigène, cellule, tissu, ARN, ADN...) sensible à une espèce qui peut être chimique ou biologique, ceci quels que soient l'espèce analysée et le domaine d'application. Dans ce cas, on distingue souvent la fonction de reconnaissance biologique (appelée aussi récepteur), au niveau de la sensibilité vis-à-vis du mesurande, de la transduction qui est nécessaire pour obtenir un signal électrique, par exemple par un procédé électrochimique.

Il doit être clair que cette définition n'est en aucun cas limitée aux capteurs pour des applications biomédicales, contrairement à certaines idées reçues.

3. QUELQUES EVENEMENTS HISTORIQUES

On doit, bien entendu, relier l'histoire des capteurs électrochimiques à celle de l'électrochimie. Rappelons brièvement que celle-ci est née au début du 19^{ème} siècle, essentiellement avec les travaux de Volta qui, en réalisant des piles électriques, a ouvert la voie à la classification des couples redox, bien qu'il n'en maîtrisât pas l'interprétation. Davy, peu de temps après, a donné une meilleure interprétation des phénomènes en introduisant la notion de réaction d'électrode, puis Faraday, son disciple, a relié la quantité de matière transformée à la quantité d'électricité utilisée.

En ce qui concerne le domaine de la mesure en électrochimie où la nature et la *quantité* des espèces interviennent, on peut citer les travaux de Kohlrausch à la fin du 19^{ème} qui a élaboré une théorie sur la conductivité des électrolytes en fonction de leur composition. Les premières mesures à des fins analytiques sont intervenues à la charnière entre le 19^{ème} et le 20^{ème} siècle. La première électrode à hydrogène a été mise au point par Böttger en 1897 et la première électrode de verre par Cremer en 1906 pour effectuer des mesures de pH.

L'éclosion des différentes applications analytiques par des méthodes électrochimiques a eu lieu au 20^{ème} siècle. C'est en 1922 qu'Heyrovsky¹ a découvert et développé la polarographie. Cette méthode, qui n'est pas décrite dans cet ouvrage car elle sort du cadre fixé, a connu ensuite des développements très performants puisqu'elle permet d'analyser des ultra traces, de l'ordre de 10^{-12} mol.L⁻¹.

¹ L'œuvre de Heyrovsky a été couronnée par le prix Nobel vers la fin de sa vie, mais il fut dans l'impossibilité de le recevoir par censure politique. Il est mort dans un grand dénuement, malade, intoxiqué par le mercure.

Outre l'électrode de pH, il faut signaler l'invention de l'électrode à chlorure par Kolthoff en 1937, puis celle de l'électrode à oxygène dissous par Clark en 1957. Les électrodes sélectives (ISE) ont connu un réel développement avec les travaux de Pungor (1961). L'électrode cristalline à fluorure est née peu de temps après (Frant et Ross, 1966). Le premier biocapteur électrochimique (à glucose) a été conçu par Clark en 1962, sur un dispositif ampérométrique.

La sonde à oxygène, aujourd'hui très utilisée dans la régulation des moteurs à combustion (sonde lambda), est issue des travaux fondamentaux de Carl Wagner sur la théorie de la fem (force électromotrice) dans des cellules à électrolytes solides (1957). Ceux-ci ont permis à Moebius de proposer un capteur à O₂ en 1961. Cette sonde, outre des applications en laboratoire, a tout d'abord été surtout utilisée (et l'est encore) en industrie métallurgique pour contrôler la teneur des aciers fondus.

Les transistors à effet de champ ont trouvé une application assez intéressante avec le développement des ISFET (*Ion Sensitive Field Effect Transistor*), suite aux travaux de Bergveld (1970), et des BIOFET, ou ENFET (le premier ENFET sensible à la pénicilline a été mis au point en 1980). Comme c'est décrit plus tard dans cet ouvrage (Chap. V), le principe de détection est très similaire à celui des capteurs électrochimiques, mais ils présentent l'avantage considérable d'inclure *in situ* l'adaptation d'impédance nécessaire à la mesure.

En ce qui concerne le développement industriel de tous ces capteurs, on constate généralement un délai de plusieurs dizaines d'années entre la découverte d'un capteur en laboratoire et son réel développement industriel, ce qui paraît paradoxal dans la mesure où leur configuration est généralement de conception simple. Les raisons de cette lenteur sont en grande partie dues au décalage entre la découverte et le besoin réel de la société, mais aussi aux difficultés inhérentes à ce type de capteur dont les composants sont, par leur fonction, soumis à des milieux parfois agressifs pouvant modifier leurs propriétés et donc leurs caractéristiques. On conçoit ainsi assez bien que les études de mise au point des matériaux et des procédés de mise en forme sont plus longues et plus délicates que pour les capteurs physiques.

4. DOMAINES D'APPLICATION

De façon générale, les capteurs jouent un rôle essentiel dans des systèmes de pilotage et de régulation où ils ont des fonctions sensorielles (cf. Avant propos). C'est leur domaine principal d'application (contrôle des procédés, équipement). Inclus dans une boucle de régulation, ils permettent d'acquérir des informations sur le milieu environnant, et plus spécialement sur les effets des actionneurs (en procédé chimique, les actionneurs seront des pompes, des vannes, des générateurs électriques de chauffage etc.), afin d'évaluer leurs effets et corriger les défauts ou excès d'action.

Une régulation sans capteurs peut conduire à des emballements, donc à des catastrophes. La figure 1.2 montre un système de régulation de façon schématique. L'acquisition de l'information peut se faire de façon continue, ou à intervalles réguliers, par action du cerveau de pilotage qui est le demandeur. Une ligne de commande de type maître/esclave est donc généralement nécessaire, même pour les capteurs actifs.

Les capteurs développés dans le domaine de la mesure proprement dite n'occupent à l'heure actuelle qu'une partie relativement faible du marché (moins de 20 %). Le secteur où les capteurs sont appelés à beaucoup se développer concerne la domotique ou les applications de type grand public.

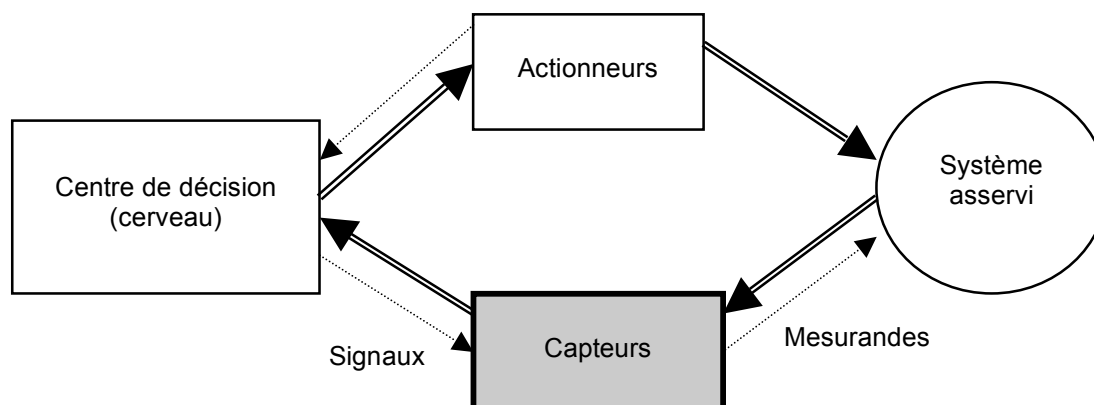


Figure 1.2 : Représentation schématique d'une boucle de régulation.

En ce qui concerne plus spécialement les capteurs chimiques, ils trouvent, ou trouveront, leur utilité dans les domaines suivants :

- l'**environnement** (analyses d'effluents et de milieux naturels, liquides ou gazeux), pour mesurer la demande biologique en oxygène, la teneur en matières organiques et organophosphorées, le pouvoir oxydant, le pH des effluents, l'émanation de NO_x , SO_x , CO_x et hydrocarbures dans les gaz de combustion...

- le secteur **automobile** avec le contrôle de la combustion (teneur en oxygène et en gaz polluants dans les pots d'échappement), de l'habitacle (teneur en CO_x), de la charge des batteries...

- l'**agroalimentaire** (procédés et qualité des produits) par analyse du glucose (fraîcheur de la viande), du lactate (vins et produits laitiers), de l'inose et l'hypoxanthine (fraîcheur des poissons), de la pénicilline, du glucose et de CO_2 dans le suivi de la fermentation, du saccharose dans la fabrication des confitures, de l'éthanol dans les boissons alcoolisées...

- l'**agriculture** (analyse des sols et des eaux d'irrigation),

- le **biomédical** (diagnostic, surveillance par exemple lors des anesthésies) pour l'analyse du glucose, de l'urée, du cholestérol, des ions minéraux, du pH, de $p(\text{O}_2)$ du sang...

- la **domotique** pour la surveillance de fuites de gaz et émanations toxiques, la dureté de l'eau, le contrôle des cuissons, la qualité de l'habitacle et le pilotage des VMC (humidité, teneur en CO_2), l'optimisation de la combustion au niveau des chaudières domestiques...

Le développement industriel est fonction du marché potentiel, car la valeur ajoutée sur un capteur reste toujours relativement faible. Si le marché de certains capteurs reste assez restreint (quelques dizaines de milliers d'électrodes spécifiques par an), il peut être beaucoup plus élevé dans certains cas (de l'ordre du million pour les capteurs de pH et de la dizaine de millions pour les sondes à oxygène). Le développement est donc fonction de la potentialité d'une production de masse et, sachant que dans ce cas le coût d'un capteur doit rester très bas, on comprend que les techniques de production s'orientent vers les microtechnologies.

5. CARACTÉRISTIQUES

Les capteurs étant des composants intégrés dans des chaînes de mesure ou des boucles de régulation, ils doivent répondre à un certain nombre de critères, certains sont liés aux qualités demandées, assez générales à tout type de composant, d'autres sont propres à leur fonction de mesure (caractéristiques métrologiques).

5.1. Critères de qualité spécifiques

De façon générale, le coût des capteurs est un critère essentiel à leur développement et à leur intégration en grand nombre dans les systèmes, mais outre ce critère quasi général à tout objet manufacturé, les capteurs chimiques doivent souvent répondre à d'autres contraintes plus spécifiques :

- un faible **besoin énergétique** du système électronique associé délivrant le signal électrique. Ce critère est crucial pour les systèmes embarqués ;

- un faible **encombrement**. Une installation ne dispose pas toujours d'espace libre, de plus la présence d'un capteur trop encombrant constitue une gêne à l'écoulement du fluide. Dans les applications biomédicales, ce critère est évident, plus spécialement pour les mesures *in vivo* ;

- une liberté de **positionnement**. On verra plus tard que les électrodes sélectives ou de pH demandent, dans leur conformation habituelle, un positionnement proche de la verticale, la partie sensible devant être orientée vers le bas. Or leur l'intégration dans une canalisation doit pouvoir se faire sans trop de contraintes de positionnement, des modifications deviennent alors nécessaires ;

- la **robustesse**. Une éventuelle fragilité demande certaines précautions qui peuvent en écarter l'utilisation pour des raisons économiques ou de sécurité (on conçoit aisément qu'une électrode de verre ne doit pas se briser dans un produit alimentaire) ;

- une longue **durée de vie**. L'idéal est que la durée de vie du capteur soit supérieure à celle de l'objet où il est intégré, ou qu'elle soit bien adaptée au cadre des révisions régulières. Pour le secteur automobile, on peut envisager un changement de capteur périodique lors de révisions, mais pour une machine à laver ou tout autre application en domotique, cela devient plus délicat. Il faut alors que le test de viabilité soit simple et que le changement soit très facile ;

- une bonne **résistance** aux traitements thermiques, aux agents détergents et une **biocompatibilité** pour certaines applications (*in vivo* mais aussi *in situ* dans des sites aquatiques). Ces derniers critères sont souvent limitatifs pour des applications environnementales mais aussi, et surtout, biomédicales et agroalimentaires où une stérilisation peut s'avérer nécessaire. Le choix des matériaux constitutifs est alors très important ;

- la **renversabilité** (appelée souvent aussi réversibilité, l'application de ce terme à ce niveau étant ambiguë d'un point de vue thermodynamique) est l'aptitude que possède un capteur à redonner la même valeur après des fluctuations du mesurande. C'est sur cette base qu'on voit l'ambiguïté du mot capteur (cf. discussion § 1.3.). L'exemple donné sur la figure 1.3 montre un cas de réponse non-renversable (avec éventuellement un effet mémoire, appelé aussi hystérésis, par abus de langage).

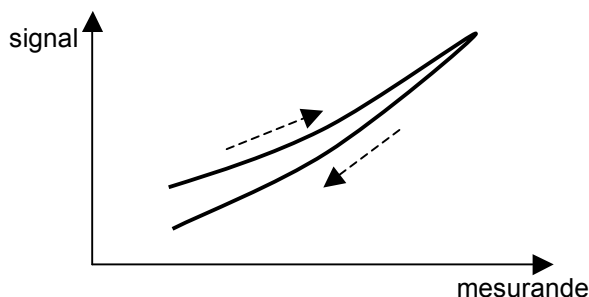


Figure 1.3 : Schéma de réponse d'un capteur avec effet mémoire (hystérésis), les flèches indiquant le sens d'évolution de la mesure.

5.2. Caractéristiques métrologiques

Certaines caractéristiques des capteurs électrochimiques sont importantes à connaître pour en faire une bonne utilisation. Quand elles ne sont pas données par le constructeur, l'utilisateur doit les déterminer, essentiellement dans des conditions proches de celles de sa propre application.

5.2.1. Dérive et stabilité

C'est l'évolution du signal en fonction du temps, pour un mesurande donné. Dans le meilleur des cas, l'expression du signal en fonction du temps, pour une valeur du mesurande fixée, $s = f(t)_m$, est connue, voire linéarisable. Des corrections deviennent alors envisageables, soit par un logiciel adapté, soit par un circuit électronique spécifique. Dans le cas contraire, un étalonnage, aussi fréquent que nécessaire, s'impose. Il est certain qu'un capteur sans dérive est idéal. On peut distinguer la dérive de l'instabilité, par le fait que la dérive suit une direction dans le temps, alors que l'instabilité peut être aléatoire.

5.2.2. Erreur systématique, répétabilité, fidélité

La répétabilité (ou fidélité) est l'aptitude que possède un capteur à délivrer un signal identique (à la précision de la mesure près) pour une même valeur du mesurande et pour des mesures répétées, ceci même si la valeur obtenue diffère de la vraie valeur. On peut faire l'analogie avec un tir sur cible groupé, lorsque le regroupement des impacts ne se situe pas *dans le mille* (Fig. 1.4). Le traitement du signal peut ensuite corriger cette *erreur de tir* qui est une erreur systématique.

5.2.3. Reproductibilité

C'est l'aptitude d'une série de capteurs, fabriqués dans les mêmes conditions, à donner le même résultat, dans une fourchette d'incertitude quantifiable. Ce concept, qui résulte de statistiques, est surtout utile au niveau technico-commercial. Ce mot est cependant souvent utilisé par les utilisateurs comme synonyme de répétabilité.

5.2.4. Résolution

La résolution est la plus petite variation du mesurande (ou du signal) que le capteur est susceptible de délivrer. Elle est souvent fonction de l'électronique de mesure associée, par exemple le bit de faible poids d'un convertisseur analogique/numérique, ou le dernier digit d'affichage de l'appareil de mesure (cf. exercice E.1.4). On peut la définir au niveau

du signal, mais aussi au niveau du mesurande, le lien entre les deux étant la loi de transduction. Ce concept est à bien différencier de la limite de détection.

5.2.5. Précision, justesse

Une mesure sera dite juste lorsque les valeurs obtenues au cours de plusieurs déterminations sont très proches, à une incertitude près, autour de la même valeur réelle du mesurande. Elle est précise lorsque l'erreur aléatoire est très faible. La représentation, par analogie avec un tir sur cible, donnée sur la figure 1.4, permet de montrer les nuances entre ces différents termes.

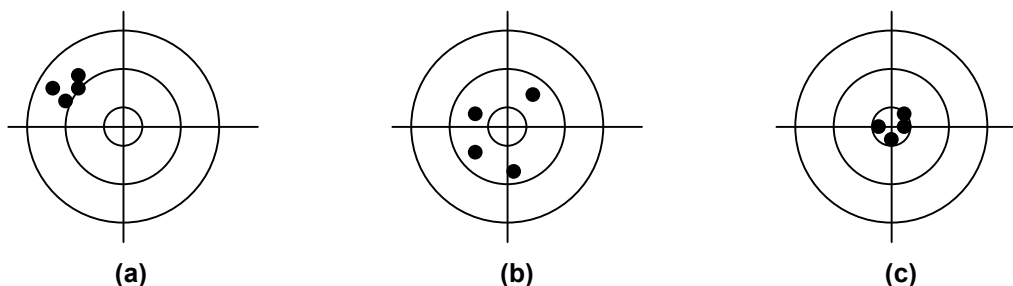


Figure 1.4 : Tirs exécutés avec fidélité (a), justesse (b) ou précision (c).

Avec un tir groupé décalé par rapport au centre de la cible, cas (a), l'erreur est systématique, la carabine est fidèle, on peut rectifier le tir par un réglage convenable du viseur. Dans le cas (b), les impacts restent autour du centre de la cible, le tir peut être considéré comme juste, dans la mesure où un traitement statistique permet d'obtenir une valeur moyenne très proche du centre et que l'erreur aléatoire reste dans la limite d'une tolérance (2^{ème} cercle). Dans le troisième cas, les impacts sont très proches du centre, l'erreur aléatoire est très faible, le tir est dit précis.

L'incertitude, ou erreur, sur la mesure se quantifie par une valeur absolue Δm , par exemple l'écart quadratique moyen, et l'on écrit alors

$$m = m^\circ \pm \Delta m$$

où m° est la valeur moyenne du mesurande.

On peut également l'exprimer en valeur relative par $\Delta m/m^\circ$, généralement en %. La valeur dépend de la précision du capteur, mais aussi de la résolution de l'appareil de mesure qui assure la transduction. Elle dépend aussi des conditions expérimentales lors de la mesure (stabilité des paramètres d'influence, comme la température).

Dans les cas simples, par exemple lorsque le signal est proportionnel au mesurande selon une loi de type

$$s = \alpha \times m$$

l'erreur absolue sur la détermination du mesurande est égale à

$$\Delta m = \frac{\Delta s}{\alpha}$$

Lorsque les lois de transduction ne sont pas linéaires, l'erreur dépend aussi de la valeur du mesurande. On peut prendre l'exemple d'une loi logarithmique

$$s = s^\circ + \alpha \ln(m)$$

et par dérivation on obtient la relation

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{1}{\alpha} \Delta s$$

Dans ce cas, l'erreur absolue sur le mesurande dépend de la valeur de m pour une erreur absolue sur le signal donnée (par exemple la résolution). L'erreur absolue sur le mesurande est d'autant plus forte que la valeur de celui-ci est élevée. Il en est de même pour la résolution sur m (pour une résolution sur le signal constante).

On peut remarquer, par ailleurs, que l'erreur relative sur le signal n'a pas de réel sens physique car sa valeur dépend de s° , valeur prise par le signal lorsque $m = 1$. Comme cela est montré dans les chapitres traitant des capteurs potentiométriques (Chap. IV et V), cette valeur s° dépend de la référence utilisée.

5.2.6. Sensibilité

La sensibilité est liée à la loi de réponse du signal en fonction du mesurande et correspond à sa dérivée

$$S_m = \frac{ds}{dm}$$

Dans le meilleur des cas, i.e. si la fonction est linéaire, S_m est alors constante, quelle que soit la valeur du mesurande. On peut alors définir un écart à la linéarité (en %) entre la réponse réelle et la droite de réponse obtenue, par exemple par une méthode des moindres carrés.

Dans le cas plus général, il faut noter que la sensibilité dépend du mesurande. Sur l'exemple de la figure 1.5, on voit que la sensibilité dans ce cas est minimale pour la valeur m_2 et maximale pour m_1 .

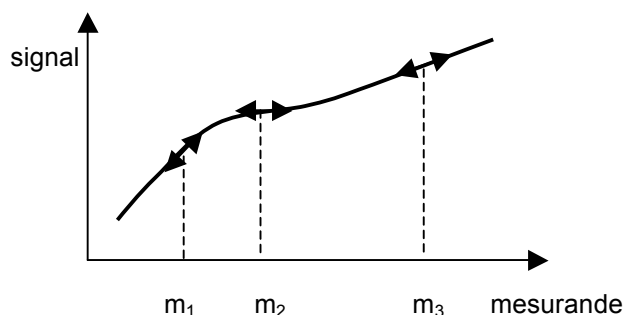


Figure 1.5 : Schéma académique de caractéristique de réponse d'un capteur illustrant que la sensibilité dépend du point de mesure.

Lorsque la réponse obéit à une loi relativement simple, par exemple logarithmique (cas des capteurs potentiométriques), on peut transformer cette notion pour obtenir une linéarisation. On définit alors une sensibilité transformée

$$S_m^* = \frac{ds}{d \log m}$$

5.2.7. Gamme de sensibilité, limite de détection

La gamme de sensibilité est importante à connaître au niveau des utilisations. Celle des faibles valeurs est essentielle pour les applications analytiques. On peut définir les

limites (haute et basse) de détection lorsque le signal s'éloigne de la réponse théorique à un écart ε près. C'est la définition que tend à adopter l'utilisateur.

On peut aussi définir une limite de détection comme la valeur extrême au-delà de laquelle la variation de signal n'est plus perceptible, à ε près. C'est une définition plus commerciale, car elle est évidemment plus performante que la précédente. Dans ce cas, la limite est fixée par la résolution, mais aussi par l'amplitude du bruit de fond électrique qui brouille le signal.

Cette dernière définition est celle qui est utilisée pour les capteurs à réponse linéaire (par exemple les capteurs ampérométriques) pour lesquels on accepte que le bruit de fond ne dépasse pas 1/3 (voire 1/5) de l'amplitude du signal (Fig. 1.6).

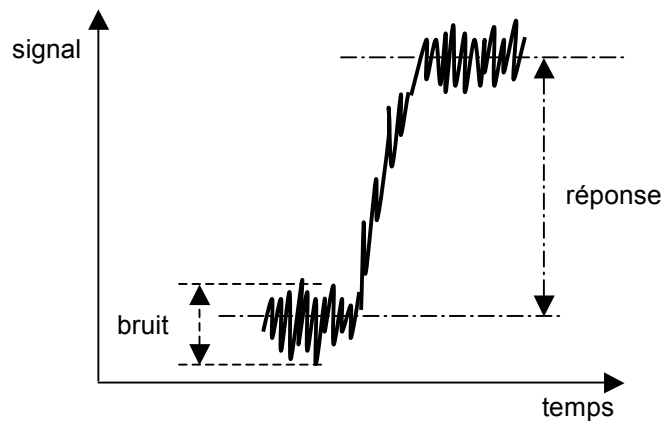


Figure 1.6 : Exemple de réponse à signal bruité.

Pour les capteurs potentiométriques, qui ont une réponse logarithmique, l'IUPAC a défini la limite de détection comme étant l'intersection entre l'asymptote *nernstienne* (réponse obéissant à la loi de Nernst, cf. § 9) et l'asymptote d'insensibilité. Une illustration est donnée sur la figure 1.7.

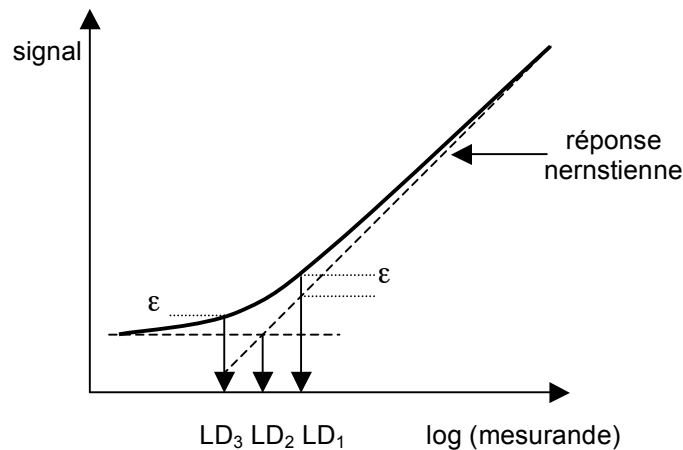


Figure 1.7 : Différentes définitions de la limite de détection basse pour un même écart (ε) à une asymptote (LD_1 par rapport à la nernstienne, LD_3 par rapport à l'insensibilité). Celle de l'IUPAC correspond à LD_2 .

5.2.8. Temps de réponse

Il correspond au temps nécessaire pour que le capteur délivre une certaine proportion α de la pleine amplitude du signal. Le temps de réponse noté t_α est tel que

$$s(t_\alpha) = \alpha \times s(t \rightarrow \infty)$$

Cette proportion α doit être précisée dans sa définition, par exemple 90 ou 99 %, auquel cas, on le note $t_{0,9}$ ou $t_{0,99}$, sans quoi la notion reste vague et pseudo quantitative.

En pratique, la réponse d'un capteur dépend beaucoup de son environnement dans l'installation qui retarde la réponse par des phénomènes physiques (connexion des vannes, purge des canalisations d'injection...) et physicochimiques (adsorption, désorption, diffusion sur les parois...). Aussi, pour quantifier le temps de réponse de la façon la plus précise possible, et minimiser ces phénomènes, il est plus convenable de le définir entre deux points, comme cela est montré sur la figure 1.8 dans le cas d'un échelon carré de variation du mesurande.

En réalité, il est extrêmement difficile de s'affranchir totalement de ces phénomènes parasites. Pour caractériser un capteur, on distingue essentiellement deux méthodes de mesure : la méthode d'injection (ajout brusque d'un incrément de mesurande) et la méthode de commutation ultra rapide (ou d'immersion) entre deux échantillons ayant des valeurs de mesurande différentes (système de commutation de jets par exemple). Mais ces méthodes ne peuvent jamais être parfaites, il reste toujours un résidu de l'échantillon antérieur qu'il faut purger. Le temps de réponse est donc une caractéristique très difficile à quantifier de façon rigoureuse, car il dépend fortement des conditions expérimentales lors de sa mesure.

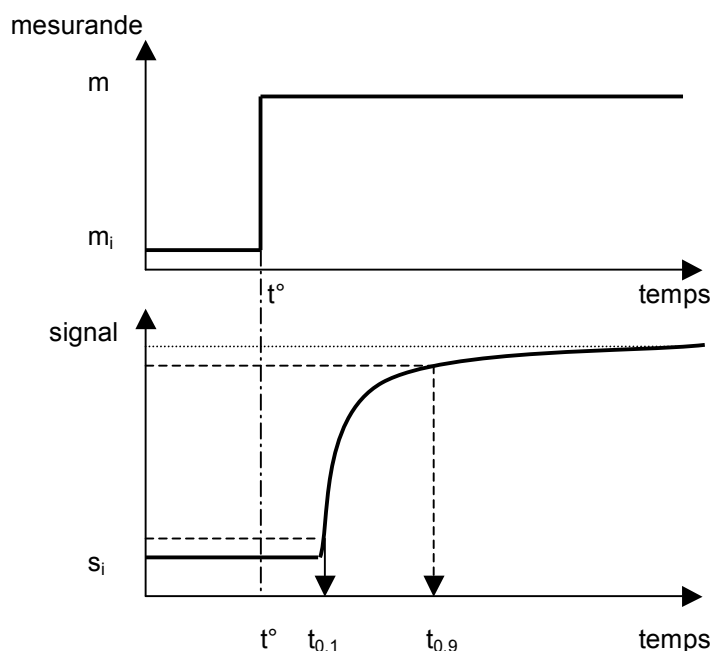


Figure 1.8 : Définition d'un temps de réponse entre 10 et 90 % de l'amplitude stationnaire du signal.

5.2.9. Sélectivité

C'est une caractéristique essentielle pour un capteur chimique, quel que soit le mode de transduction, et qui est propre à la nature même de cette famille de capteurs. On ne rencontre pas vraiment d'équivalence dans le domaine des capteurs physiques. Un capteur chimique est très rarement destiné à être utilisé en présence d'un seul analyte (espèce chimique *cible*, ou *principale*), mais il est souvent mis en contact avec un mélange d'espèces. Lorsque celles-ci peuvent donner un signal de sensibilité, on les appelle des interférents (cf. Fig. 1.9). L'influence des interférents s'ajoute aux paramètres d'influence (température, pression, convection...). Elle est propre aux phénomènes d'interface entre la surface de l'élément sensible du capteur et le milieu analysé.

La sélectivité est définie comme l'aptitude d'un capteur à reconnaître une espèce parmi les autres et à donner un signal quantitatif non-perturbé. Même si des recherches sont conduites pour améliorer la sélectivité, par utilisation de matériaux spécifiques, il y a toujours une interférence aussi faible soit-elle. Il est donc nécessaire de caractériser ce phénomène. Pour cela on définit des coefficients dits *de sélectivité*. Pour une espèce principale p et des interférents i , on peut écrire une loi prenant le phénomène en compte sous la forme

$$s = f(a_p + \sum_i K_{p,i} \times a_i^n)$$

où $K_{p,i}$ est le coefficient de sélectivité du capteur sensible à p en présence d'interférents i . Le paramètre n dépend des espèces (dans les cas simples il vaut 1, ce point est vu plus en détail dans le cas des capteurs potentiométriques à ions, Chap. V). Dans ce cas, le signal est augmenté. Plus ces coefficients K sont faibles et plus le capteur est sélectif. Ce sens de définition est d'une logique troublante, mais il correspond à la nomenclature de l'IUPAC. Il serait plus judicieux de les définir comme coefficients *d'interférence* : plus K est grand plus l'interférence est forte, ce qui, d'un point de vue mnémotechnique, donnerait une signification plus facile à assimiler.

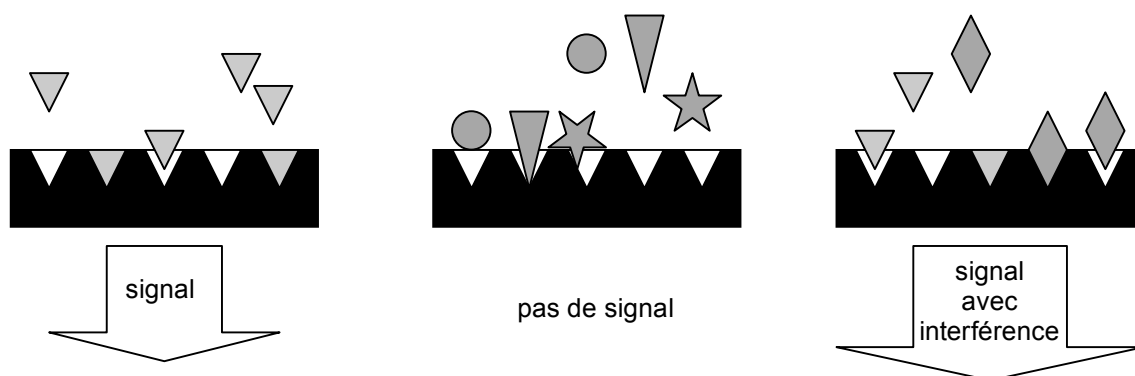


Figure 1.9 : Représentation schématique de la reconnaissance d'un analyte (triangle équilatéral) en milieu mixte (losange = espèce fortement interférente).

On parle d'inhibiteur dans le cas des biocapteurs lorsque le signal est amoindri sous l'influence d'une autre espèce, qui joue en quelque sorte un effet poison sur la réaction.

Le retour à l'état initial, après interférence (ou inhibition), peut parfois être très lent. Un tel effet mémoire peut conférer un caractère de quasi-irréversibilité. Il s'avère alors